

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-202811

(43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl.

D01F 8/04  
D01F 1/10  
D01F 8/12  
D01F 8/14  
D01F 11/04  
// D01F 6/46  
D01F 6/90

(21)Application number : 02-325409

(71)Applicant : TEIJIN LTD  
MATSUI SHIKISO KAGAKU  
KOGYOSHOKK

(22)Date of filing : 29.11.1990

(72)Inventor : YAMADA KOICHI  
KURODA TOSHIMASA  
SUNO HIROMI  
HAYASHI YOSHIMI

**(54) PHOTOCROMIC CONJUGATE FIBER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the subject fiber composed of a low melting thermoplastic resin containing a specific photochromic material as a core component and a high melting thermoplastic resin as a sheath component, the fiber having a function to reversibly change the color thereof with or without light irradiation.

**CONSTITUTION:** The objective fiber composed of (A) a thermoplastic resin containing 0.1-30wt.% of a photochromic material and having a melting point of  $\leq 230^{\circ}$  C as a core component and (B) a thermoplastic resin having a melting point of  $\leq 230^{\circ}$  C as a sheath component in an A/B weight ratio of 10/90 to 90/10, the photochromic material preferably comprising an organic photochromic compound and a hindered amine compound and being micro-capsuled with a film-forming substance.

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202811

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)7月23日

D 01 F 8/04  
1/10  
8/12Z 7199-3B  
Z 7199-3B  
Z 7199-3B※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑥ 発明の名称 フォトクロミック複合繊維

⑪ 特 願 平2-325409

⑫ 出 願 平2(1990)11月29日

⑬ 発 明 者 山 田 浩 一 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

⑭ 発 明 者 黒 田 俊 正 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

⑮ 発 明 者 須 野 比 呂 美 京都府京都市山科区小野高芝町47-7

⑯ 発 明 者 林 義 美 京都府京都市山科区大宅坂ノ辻町29-1

⑰ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑱ 出 願 人 株式会社松井色素化学工業所 京都府京都市山科区西野離宮町29番地

⑲ 代 理 人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

口 月 糸 田 書

## 1. 発明の名称

フォトクロミック複合繊維

## 2. 特許請求の範囲

1. フォトクロミック材料を0.1～30重量%含有する融点が230℃以下の熱可塑性樹脂を芯成分(A)とし、融点が280℃以下の熱可塑性樹脂を鞘成分(B)とする芯鞘型複合繊維であって、前記フォトクロミック材料が有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン化合物とからなり、かつ該複合繊維の複合比(芯/鞘:重量比)が10/90～90/10であることを特徴とするフォトクロミック複合繊維。

2. フォトクロミック材料が、有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン化合物とを皮膜形成物質でマイクロカプセル化したものである請求項1記載のフォトクロミック複合繊維。

3. 芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂がポリプロピレン、ナイロン-11、ナイロン-12、ナ

イロン-6・12共重合体、ナイロン-6・66共重合体から選ばれる少なくとも1種からなり、かつ鞘成分(B)を構成する熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-66から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1又は2記載のフォトクロミック複合繊維。

4. 芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂の融点が、鞘成分(B)を構成する熱可塑性樹脂の融点より20℃以上高い請求項1又は2記載のフォトクロミック複合繊維。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、光照射の有無により色彩が可逆的に変化するフォトクロミック繊維に関する。詳しくは、衣料品、装飾品、インテリア用品、玩具などの色彩が極めて重要視されている分野において、光照射の有無により色彩が可逆的に変化する機能を付与するためのフォトクロミック複合繊維に関する。

#### <従来技術>

近年、合成樹脂をはじめ各種の有機化合物に対する相溶性が優れた有機フォトクロミック化合物が多数開発されている。例えば、アゾベンゼン系化合物、チオインジゴ化合物、ジチゾン金属錯体、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ジヒドロアレン系化合物、ピオロゲン系化合物などが知られている。これら有機フォトクロミック化合物を繊維に適用して、光照射の有無により色彩を可逆的に変化させることができれば、その利用範囲が拡大し、付加価値も増大すると期待されている。

従来、このような試みとしては、繊維布帛の表面に、有機フォトクロミック化合物と接着剤を含むビヒクルとを混合してなる塗料や印刷インキで被覆あるいはプリントする方法が提案されている。しかしながら、このような布帛は接着剤で被覆されているため、繊維自身の感触が損なわれ、風合も硬く、摩擦や洗濯により被覆面が剥れやすい欠点があった。

本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、繊維本来の感触を有し、柔軟な風合を呈し摩擦や洗濯による影響を全く受けず、しかも発色濃度が高く、消色時の残色もなく、更に耐光性に優れたフォトクロミック複合繊維を提供することにある。

#### <課題を解決するための手段>

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のフォトクロミック材料、例えば有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン系化合物を併用し、かかる材料を芯部に配する複合繊維となせば、上記目的を同時に達成できることを見出した。そして、かかる知見を基に更に検討を重ねた結果、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明によれば、フォトクロミック材料を0.1～30重量%含有する融点が230℃以下の熱可塑性樹脂を芯成分(A)とし、融点が280℃以下の熱可塑性樹脂を鞘成分(B)とする芯鞘型複合繊維であって、前記フォトクロミック材料が有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン化

また、繊維(モノフィラメント及びマルチフィラメント)表面に直接被覆する方法も提案されているが、被覆するという点では上記と着眼点が似ており、これまた上記と同様の欠点がある。さらには、有機フォトクロミック化合物を熱可塑性樹脂と混合して熔融紡糸や押出紡糸して繊維を得る方法も提案されている。この方法によれば、上記の問題点はほぼ解決できる。しかしながら、有機フォトクロミック化合物は熱可塑性樹脂中での発色濃度が低くなりやすく、一方ではその含有量を増加させると、今度は消色時の残色が大きくなり変色効果が損なわれてしまう。あるいは、有機フォトクロミック化合物を加熱樹脂中で均一に分散させるのに長時間を要することや、成型温度が高いと有機フォトクロミック化合物が分解してしまうなどの欠点があり、しかも有機フォトクロミック化合物の耐光性が不十分で、光照射によって数日で分解して光応答しなくなるといった重大な欠点があった。

#### <発明が解決しようとする課題>

化合物とからなり、かつ該複合繊維の複合比(芯/鞘:重量比)が10/90～90/10であることを特徴とするフォトクロミック複合繊維が提供される。

本発明において芯成分(A)に用いられる熱可塑性樹脂は、融点が230℃以下であれば特に限定されないが、特に曳糸性を有するものが好ましい。融点が230℃以上になると、後に述べる本願で用いるフォトクロミック材料を該熱可塑性樹脂に熔融混合する際、有機フォトクロミック化合物の熱分解が増加する傾向にあり、目的とする感光変色性が得難くなるため好ましくない。かかる熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン( $T_m=125\sim 135^\circ\text{C}$ )、ポリプロピレン( $T_m=170^\circ\text{C}$ )、ナイロン-11( $T_m=170^\circ\text{C}$ )、ナイロン-12( $T_m=177^\circ\text{C}$ )、ナイロン-6,12共重合体、ナイロン-6,66共重合体等が例示される。なかでも、ポリエチレン又はポリプロピレンが好ましい。

また、鞘成分(B)に用いられる熱可塑性樹脂は、曳糸性を有していれば特に限定する必要はないが、その融点は280℃以下とする必要がある。融点が

280℃を越える場合には、熔融紡糸温度を300℃以上と極めて高温にする必要があり、その結果、芯成分(A)の方も極めて高温になって紡糸時に有機フォトクロミック化合物が熱分解するため好ましくない。

好ましく用いられる熱可塑性樹脂としては、例えばナイロン-6 ( $T_m=216^\circ\text{C}$ )、ナイロン-66 ( $T_m=255^\circ\text{C}$ )、ポリブチレンテレフタレート ( $T_m=225^\circ\text{C}$ )、ポリエチレンテレフタレート ( $T_m=256^\circ\text{C}$ )、ポリプロピレン ( $T_m=170^\circ\text{C}$ ) 等をあげることができる。かかる樹脂の中でも、ナイロン-6、ナイロン-66、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートは耐熱性、力学的特性に優れているため、従来のフォトクロミック繊維(例えば本発明で用いる芯成分(A)単独からなる繊維)に比べて極めて優れた繊維特性を有するものが得られる。一方、芯成分(A)に用いられる熱可塑性樹脂の融点よりも20℃以上融点が高い樹脂の場合には、熱融着性を付与することも可能であり、かかる複合繊維を不織布

状、フェルト状、あるいは短繊維とした後ウエブ状等の繊維集合体に作成し、熱処理することによって融着一体化されたフォトクロミック性を有する繊維集合体を得ることもできる。

なお、安定に熔融紡糸するためには、芯成分(A)及び輔成分(B)に用いられる熱可塑性樹脂の分解温度以下であって、該紡糸条件の下での熔融粘度が一般的には4000ポイズ以下、好ましくは500～2500ポイズの範囲にあるのが望ましく、紡糸温度及び熱可塑性樹脂の分子量は上記範囲になるよう適宜選定すればよい。また、通常繊維に用いられる添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、顔料、蛍光増白剤、金属石ケン、界面活性剤、帯電防止剤、撈水剤、難燃剤、防微剤、防虫剤等、あるいは酸化チタン、酸化ケイ素等の滑剤、さらには曳糸性を損なわない範囲で他種ポリマーを添加してもよい。

本発明で使用する芯成分(A)に配合する有機フォトクロミック化合物としては、特に限定する必要はなく、例えば、アゾベンゼン系化合物、チオ

インジゴ系化合物、ジチゾン金属錯体、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ジヒドロブレン系化合物、スピロチオピラン系化合物、1,4-2H-オキサジン、トリフェニルメタン系化合物、ピオロゲン系化合物など任意のものが使用できるが、中でもスピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物又はフルギド系化合物が好ましい。

具体的には下記のものが例示される。

1,3,3-トリメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

5-メトキシ-1,3,3-トリメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

5-クロル-1,3,3-トリメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

5-クロル-1-ブチル-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1,3,3,5-テトラメチル-9'-エトキシスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1-ベンジル-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1-(4-メトキシベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

8'-ビペリジノ-1,3,3-トリメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1-(4-クロルベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1-(4-ブromoベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)(1,4)-オキサジン]

1,3,5,6-テトラメチル-3-エチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)(3,2-5)(1,4)-

ベンゾオキサジン]

1,3,3,5,6-ペンタメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)-ピリド(3,2-5)(1,4)-ベンゾオキサジン]

1',3',3'-トリメチルスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

1',3',3'-トリメチルスピロ-8-ニトロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

1',3',3'-6-ヒドロキシスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

1',3',3'-トリメチルスピロ-8'-メトキシ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

5-クロル-1',3',3'-トリメチル-6-ニトロスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

8-エトキシ-1',3',3',4',7'-ペンタメチルスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリノ)

3,3,1-ジフェニル-3H-ナフト-(2,1-13)ピラン

2-メチル-5-クロル-トリメチルフルギド

また、本発明で用いられるフォトクロミック材料のもう一方の成分であるヒンダードアミン系化合物としては、具体的には例えば下記のものがある。

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート

コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの重縮合物

ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル}イミノヘキサメチレン(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]

2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)

1,3,3-トリフェニルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)-ナフト(2,1-b)ピラン]

1-(2,3,4,5,6-ペンタメチルベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-(3H)ナフト(2,1-b)ピラン]

1-(2-メトキシ-5-ニトロベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-ナフト(2,1-b)ピラン]

1-(2-ニトロベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-ナフト(2,1-b)ピラン]

1-(2-ナフチルメチル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-ナフト(2,1-b)ピラン]

2,5-ジメチルフリル-トリメチルフルギド

2,5-ジメチルフリル-ジメチル-エチルフルギド

2,5-ジエチルフリル-トリエチルフルギド

2,5-ジメチル-4-ニトロフリル-トリメチルフルギド

1-[2-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-4-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン

8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクタル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデンカン-2,4-ジオン

テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)ブタンテトラカルボネート

かかるヒンダードアミン系化合物の配合量は、前記有機フォトクロミック化合物1重量部に対して、少なくとも0.5重量部程度、好ましくは5重量部以上、さらに好ましくは10~50重量部の範囲にするのが感光変色機能及びその耐久性が向上するので望ましい。

本発明においては、上記有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン系化合物とからなるフォトクロミック材料を、前記芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂に直接練り込んでもよいが、該フ

フォトクロミック材料を皮膜形成物質で被覆してマイクロカプセル化したフォトクロミック性粒状物を練り込む方法によれば、最終的に得られるフォトクロミック繊維の発色性及びその耐光性等の耐久性が向上するため好ましい。

ここでマイクロカプセル化したフォトクロミック性粒状物は、上記フォトクロミック材料（有機フォトクロミック化合物とヒンダードアミン系化合物の混合物：この場合、後者は前者に対して5重量部程度以上が望ましい）を、例えば以下のようにして製造できる。

まず、フォトクロミック材料を加熱溶融した後、これを界面活性剤、保護コロイド、pH調整剤、電解質などを含有させた溶液中に投入し、液滴の粒径が1～50 $\mu$ m、好ましくは3～15 $\mu$ mとなるよう攪拌速度を調節して乳化し、次いで界面重合法、インサイチュ法、コアセルベーション法などの公知のカプセル化法により、上記液滴表面に皮膜を形成することにより製造できる。皮膜形成物質としては、例えばポリ尿素、ポリアミド、ポリ

エステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ゼラチン、エチルセルロース、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニルなど任意の高分子化合物を用いることができる。なかでもメラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂等の架橋性樹脂、あるいは、前記のなかで非架橋性高分子化合物をアルデヒド系化合物、イソシアネート系化合物等で架橋処理したものは、皮膜の機械的強度が向上し耐熱性も向上するため、成形時の摩擦圧や内部の膨脹圧力に耐えてカプセルが破壊されることがなく、内蔵される有機フォトクロミック化合物及びヒンダードアミン系化合物は外部と完全に遮断された状態で存在でき、有機フォトクロミック化合物の耐光性を向上させるとともに、発消色感度、発色濃度の特性をも保全でき、更には消色時の不必要な残色も極めて少なくできるので特に好ましい。

なお、かかる皮膜形成物質の使用量は、特に限定する必要はなく、広い範囲から選択できるが、通常は、カプセル中に内包される有機フォトクロ

ミック化合物とヒンダードアミン系化合物の合計量に対して0.1～1重量部程度とするのが望ましい。

また、上記界面活性剤、保護コロイド、pH調整剤、電解質なども、上記カプセル化法で夫々従来から使用されているものをそのまま使用すればよい。

上記で得られた粒状物の表面に、更に親水性高分子化合物を被覆することにより、耐熱性、耐久性により一層優れた感光変色性粒状物を得ることができる。親水性高分子化合物としては、例えばアラビアゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、エチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体等を例示することができ、これらは1種又は2種以上を併用することができる。かかる親水性高分子化合物を粒状物に被覆する方法も特に限定する必要はなく、例えばインサイト法、コアセルベシ

ョン法、気中懸濁法、界面沈降法等、従来の粒状物被覆方法をそのまま採用すればよい。

また、本発明においては、マイクロカプセル中に前記フォトクロミック材料の他に、例えば可塑剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、一重項酸素消光剤、油脂、ワックス、合成樹脂などの添加剤を必要に応じて添加してもよい。かかる添加剤の配合量は、前記フォトクロミック材料に対して30%までの範囲とするのが好ましく、この範囲内であれば感光変色性の耐光性を低下させることなく、発色濃度を更に高めたり、あるいは色彩を変化させることも可能となる。

本発明のフォトクロミック複合繊維は、芯成分(A)の熱可塑性樹脂に上記特定のフォトクロミック材料、好ましくは該フォトクロミック材料を皮膜形成物質でマイクロカプセル化した感光変色性粒状物を混合し、これを鞘成分(B)と芯鞘型複合紡糸することにより製造できる。フォトクロミック材料の配合量は、芯成分(A)の0.1～30重量%とする。0.1重量%未満では発色濃度が低すぎて

変色を目視できず、30重量%を超えると繊維が劣化してしまう。

また本発明者らの更なる研究によれば、上記フォトクロミック材料又は感光変色性粒状物を熱可塑性高分子重合体に溶解分散させたカラーマスターバッチは、フォトクロミック材料又は粒状物をより一層均一に芯成分(A)中に分散し、かつ該マスターバッチを用いれば溶融混練工程、紡糸工程の摩擦圧力や高温による該粒状物内部の膨脹によって生じる高い内圧、あるいは延伸工程の引っ張り圧力が著しく低減され、より高度な発色濃度や感光変色機能が発揮されることが判明した。

ここで熱可塑性高分子重合体は、溶融紡糸時にカラーマスターバッチと芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂の相溶性を高める効果を有する。具体的には、通常の熱可塑性樹脂、例えば、AAS樹脂、AS樹脂、アイオノマー樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、フッ素樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテ

レフタレート系共重合ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル酸樹脂などを例示でき、その1種又は2種以上使用することができる。これらの熱可塑性樹脂のうち、芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂と同等又はそれ以上の流動性を有するものが好ましい。

また、フォトクロミック材料又はこれをマイクロカプセル化した感光変色性粒状物を、芯成分(A)を構成する熱可塑性樹脂に分散せしめる際に、ワックス類を加えることも好ましい。かくすることによって熱可塑性樹脂中での上記材料又は粒状物の分散性が高くなり、かつ摩擦圧力を緩和する効果があるので、得られるフォトクロミック複合繊維の光変色機能はより優れたものとなる。

かかるワックス類としては、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、モンタンワックス・カルバノワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリスチレンワ

ックスや低分子量ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリペンタジエン、オリゴエステルアクリレート、ポリアミドオリゴマー、ポリエステルオリゴマー、テトラフロロエチレンワックス、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロオレフィンオリゴマー、シリコン・オリゴマーなどのオリゴマー類を用いることができる。ワックス類は熱可塑性樹脂に0.1～30重量部含有させるのが好ましく、かつワックス類とフォトクロミック材料又は感光変色性粒状物の重量比は1:5～5:1とするのが望ましい。

以上に説明した芯成分(A)と鞘成分(B)とを複合紡糸して芯鞘型複合繊維となすには従来より公知の方法をそのまま採用できる。その際、複合の形状は芯成分を中心部に配した同心円型であっても、また偏心させた偏心芯鞘型であってもよい。また、芯部を複数個に分割したものであってもよい。繊維の横断面形状についても、円形、三角形、三葉形、その他多角形等特に限定する必要はない。

芯成分(A)と鞘成分(B)との複合比は重量基準

で10/90～90/10(A/B)とする必要がある。(A)成分の量が10重量%未満になるとフォトクロミック性能が低下して発色濃度がほとんどなくなり、一方90重量%を超えると鞘成分(B)の量が少なくなりすぎ、芯成分(A)が繊維表面に露出することとなって摩擦に対する耐久性等が低下するとともに力学的特性も低下するため好ましくない。

また、本発明の複合繊維の単糸線度は3～10,000デニールの範囲にあるのが好ましく、3デニール未満になると芯成分(A)中に混合し得る感光変色性粒状物の含有率を多くすることが困難となり、かつ繊維表面積が大きくなるため表面反射が多くなって発色性が低下するので好ましくない。一方10,000デニールを超えると、鞘成分(B)の膜厚が大きくなって発色性が低下するとともに、繊維としての柔軟性、取扱性等も低下するため好ましくない。

#### <発明の効果>

本発明のフォトクロミック複合繊維は、フォトクロミック材料を含有する熱可塑性樹脂を芯成分

(A) とし、フォトクロミック材料を含有しない熱可塑性樹脂を成分(B)とした芯鞘型複合繊維であるため、表面が平滑で力学的及び繊維的特性に優れたものであり、摩擦や洗濯、及び熱によりフォトクロミック機能が全く劣化しない。また、光照射した場合の発色濃度が高く、光を取除いた場合の残色もなく、しかも光照射を断続して繰り返したり、光照射を続けた場合でもフォトクロミック機能が長期間安定している。

したがって、本発明の繊維は、衣料、室内装飾、寝具などはむろんカツラ、ドールのヘアー等広く色彩が商品価値のある用途にまたその他産業用資材にも好適に使用できるものである。

#### <実施例>

以下に参考例及び実施例を挙げ、本発明を一層明瞭なものとする。実施例において、単に「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。

#### 参考例 1

(フォトクロミック材料含有マスターバッチの製

第 1 表

マスターバッチ	有機フォトクロミック化合物	光照射時の変色
②	1, 3, 3-トリメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ナフト(2, 1-b)(1, 4) オキサジン]	無色→青色
③	8'-ビベリジノ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ナフト(2, 1-b)(1, 4) オキサジン]	無色→紫色
④	1, 3-ジフェニルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ナフト(2, 1-b) ピラン]	無色→黄色
⑤	1-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ナフト(2, 1-b) ピラン]	無色→赤色

#### 参考例 2

(感光変色性粒状物含有マスターバッチの製造)

1, 3, 3-トリメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ナフト(2, 1-b)(1, 4)-オキサジン] 5部、ヒンダードアミン系化合物(マーク LA-67 ア

造)

1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-(3H) ピリド(3, 2-5)(1, 4)-ベンゾオキサジン](有機フォトクロミック化合物) 1部、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジル)セバケート(ヒンダードアミン系化合物) 10部、低分子量ポリプロピレン樹脂(ビスコース TS-200三洋化成工業機) 5部、ポリプロピレン樹脂(ノーブレン Z101A 住友化学工業機) 84部を十分に混合後、2軸押出機により熔融温度 220℃にて押出し、通常の水中冷却法にて冷却後、ペレタイザーにてペレット化しマスターバッチ①を得た。このマスターバッチは光照射時には青色を呈しているが、光を取除くと無色になった。

次に、有機フォトクロミック化合物を第 1 表に示す物質に変える以外は上記と同様にしてマスターバッチ②～⑤を製造した。

デカ・アーガスト化学機製) 100 部及びエポキシ樹脂(エピコート 828 油化シェルエポキシ機) 20部の均一な熱溶液を 60℃の 5% ヒドロキシエチルセルロース水溶液 500 部中に攪拌にて直径約 8 μm の油滴状に分散させ、次いでエポキシ樹脂用硬化剤(エピキュア U 油化シェルエポキシ機) 10部を投入し、引続き攪拌を続け 90℃に昇温して 2 時間反応させた。

その後、水洗、乾燥することにより約 135 部の感光変色性粒状物(フォトクロミック粒状物)を得た。得られたフォトクロミック粒状物 100 部を 60℃に加熱した 3%ゼラチン水溶液 500 部に加え、攪拌を続け均一に分散した。この分散液に 3%カルボキシメチルセルロース水溶液 500 部を攪拌しながら添加した。酢酸で pH を 5.5 に調整した後、10℃に冷却し、10%ホルマリン水溶液 25部を加え、5 分間放置し、更に 10%カセイソーダ液を添加しながら系の pH を 10 に調整した。得られた直径約 8~10 μm のカプセル分散液を浮別、水洗、自然乾燥した後、更に 80℃で 2 時間乾燥すること



により約115部のフォトクロミック粒状物を得た。

このフォトクロミック粒状物20部、ナイロン12樹脂系共重合体(ダイアミドT-250 ダイセル化学工業株)20部、ナイロン12樹脂(ダイアミドL-1600ダイセル化学工業株)60部を十分に混合後、2軸押出機により熔融温度216℃にて押し出し、通常の水中冷却法にて冷却後、ペレタイザーにてペレット化しマスターバッチ⑥を得た。また、同様のフォトクロミック粒状物20部と低分子量ポリプロピレン樹脂(ビスコースTS-200三洋化成工業株)20部、ポリプロピレン樹脂(ノーブレンZ101A 住友化学工業株)60部を十分に混合し、上記と同様の方法にてペレット化しマスターバッチ⑦を得た。これらのマスターバッチ⑥、⑦は光照射時には青色を呈しているが、光を取除くと無色になった。

#### 実施例1

参考例1で得たフォトクロミック材料含有マスターバッチ①を20%、融点が170℃であるポリプロピレン(メルトインデックス20)を80%の割合でV型ブレンダーにて混合し120℃で5時間乾燥

ルなく製編、製織可能であり製編、製織前後でフォトクロミック性能に変化はなかった。

また、参考例1で得たフォトクロミック材料含有マスターバッチ②～⑤についても同様の結果が得られた。

#### 実施例2

参考例2で得たフォトクロミック粒状物含有マスターバッチ⑧を15%、融点が215℃であるナイロン6,12共重合体樹脂を85%の割合でV型ブレンダーにて混合し120℃で5時間乾燥した後、実施例1と同一紡機にて熔融温度245℃で熔融し芯成分(A)に、他方鞘成分(B)側は融点255℃のナイロン66樹脂( $[\eta] = 1.20$ )を熔融温度288℃で熔融し、バックドーム280℃にそれぞれ導入し、未延伸糸241De/24フィラメントを紡速3000m/分にて巻き取った。この未延伸糸は強度3.5g/de、伸度66%であり、複合比率(A/B)は4/6であった。

この未延伸糸は光照射時には青色を呈しているが、光を取除くと無色となり、この変化を500回

した後、30mmφ1軸押出機にて熔融温度215℃で熔融し、吐出孔径1.0mmφ、ホール数24個の同心円型芯鞘複合紡糸口金を有するバックドーム(240℃)にギヤポンプにて計量しながら芯成分(A)として導入し、他方融点が218℃であるナイロン6樹脂を30mmφ1軸押出機にて熔融温度250℃で熔融し同バックドームにギヤポンプにて計量しながら鞘成分(B)として導入し、巻取速度900m/分にて通常のエステル系油剤を0.7%付着させ、未延伸糸として巻き取った。この未延伸糸は、500De/24フィラメントであり、複合比率(A/B)は5/5であった。この未延伸糸を延伸ローラー温度70℃、セットローラー温度160℃、冷却ローラー温度室温の延伸機にて、延伸倍率2.1倍にて延伸し巻き取った。この延伸糸は242Deであり、その破断強度は4.0g/de、伸度は45%であった。

この延伸糸は光照射時には青色を呈しているが、光を取除くと無色となり、この変化は500回繰り返した後も劣化することはなかった。また繊維表面は滑らかであって編機、織機にて全くトラブ

繰り返した後も劣化することはなかった。また繊維表面は平滑であって、力学特性も良好であった。

#### 実施例3

参考例2で得たフォトクロミック粒状物含有マスターバッチ⑧を20%、融点が170℃であるポリプロピレン(メルトインデックス20)を80%の割合でV型ブレンダーにて混合し120℃で5時間乾燥した後、実施例1と同一紡機にて熔融温度215℃で熔融し芯成分(A)に、他方鞘成分(B)側は融点256℃のポリエチレンテレフタレート( $[\eta] = 0.60$ )を熔融温度295℃で熔融し、バックドーム283℃にそれぞれ導入し、未延伸糸241De/24フィラメントを紡速1000m/分にて巻き取った。この未延伸糸を実施例1の延伸機を用い、延伸温度90℃、セット温度150℃で延伸倍率3.3倍に延伸し、245De/24フィラメントの延伸糸として200m/分にて巻き取った。この糸の強度3.4g/de、伸度36%であり、複合比率(A/B)は7/3であった。

この未延伸糸は光照射時には青色を呈しているが、光を取除くと無色となり、この変化を500回繰り返した後にも劣化することはなかった。また繊維表面は滑らかであって編機、織機にて全くトラブルなく製編、製織可能であり製編、製織前後でフォトクロミック性能に変化はなかった。更に得られた織物同志を接圧200g/cm<sup>2</sup>下で2000回摩擦後もフォトクロミック性能はほとんど低下していなかった。

#### 実施例4

参考例2で得た粒状物含有マスターバッチ⑦を20%、融点が170℃のポリプロピレン(メルトインデックス20)を80%の割合で混合後、実施例1と同様の紡糸機にて熔融温度215℃で熔融し芯成分(A)に、他方鞘成分(B)側には融点128℃の高密度ポリエチレン(メルトインデックス25)を熔融温度215℃で熔融し、バックドーム250℃にそれぞれ導入し、未延伸糸480D<sub>e</sub>/24フィラメントを紡速700m/分にて巻き取った。この複合繊維の複合比(A/B)は7/3である。この未延伸

糸を実施例1の延伸機にて延伸温度50℃、セット温度100℃で2.5倍に延伸し、193D<sub>e</sub>の延伸糸とした。この延伸糸を600本集めトウとして押込クリンパーに掛け撚縮数9ケ/インチ、繊維長64mmに切断し、短繊維化した。次いでカードに掛けて目付50g/m<sup>2</sup>のウエップを作成後、このウエップを5枚タテヨコに重ねニードルパンチでフェルト化し、150℃の乾燥器に5分間保持し取り出した。目付は約240g/m<sup>2</sup>であり交差部のポリエチレン(B成分)のみが融着したものになっており、形態保持性は極めて良好で、かつ良好なフォトクロミック性能を有するものであった。

特許出願人 帝人株式会社  
株式会社松井色素化学工業所  
代理人 弁理士 前田純博



#### 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
D 01 F 8/14	Z	7199-3B
	C	7199-3B
		9047-3B
// D 01 F 11/04	A	7199-3B
6/46		7199-3B
6/90	3 0 1	